



XP 000353888

6001' chemical Abstracts'

115(1991)December 2,no.22,Columbus,Ohio,US

C04B38/00

P. 394

115: 238264g Porous silicon nitride ceramics. Kosakai, Mamoru; Mabuchi, Makoto (Sumitomo Cement Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03,150,275 [91,150,275] (Cl. C04B38/00), 26 Jun 1991, Appl. 89/288,408, 06 Nov 1989; 3 PP. The ceramics have a plurality of acicular or fibrous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystals bonded together and have porosity 30-95 vol.%. The ceramics may also contain 0.01-40 wt.%  $\text{SiO}_2$  and/or compd(s). of Group IIA, IIIA, and rare earth elements. The ceramics have high mech. strength and thermal-shock resistance.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-150275

(43)Date of publication of application : 26.06.1991

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 35/58

(21)Application number : 01-288408

(71)Applicant : SUMITOMO CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1989

(72)Inventor : KOSAKAI MAMORU  
MABUCHI MAKOTO

## (54) POROUS SILICON NITRIDE STRUCTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous structure having high thermal shock resistance and improved mechanical strength by mutually bonding acicular or fibrous silicon nitride to form a porous material having a porosity falling within a specific range.

CONSTITUTION: An acicular or fibrous silicon nitride such as  $\beta$ -silicon nitride whisker is sintered optionally after compounding with a 2nd component composed of one or more substances selected from compounds of group IIa element, compounds of group IIa element, compounds of rare-earth element and silicon oxide. The addition of the 2nd component is effective in forming an oxynitride by the reaction with silicon nitride in sintering to bond the acicular or fibrous silicon nitride with the oxynitride. The total amount of the 2nd component to be compounded is preferably 0.01-40wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-150275

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 38/00  
35/58

識別記号

3 0 3 A  
1 0 2 M

庁内整理番号

6359-4G  
7412-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑭ 発明の名称 多孔質窒化珪素構造体

⑮ 特 願 平1-288408

⑯ 出 願 平1(1989)11月6日

⑰ 発 明 者 小 坂 井 守 千葉県習志野市津田沼3-7-5  
⑰ 発 明 者 馬 洵 真 千葉県習志野市津田沼3-7-9  
⑱ 出 願 人 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質窒化珪素構造体

2. 特許請求の範囲

(1) 針状もしくは繊維状の窒化珪素の複数個が互いに結合してなる多孔質窒化珪素であって、

その気孔率が95体積%以下で30体積%以上である多孔質窒化珪素構造体。

(2) 請求項1記載の多孔質窒化珪素構造体において、周期律表の第Ⅱa族元素の化合物、第Ⅲa族元素の化合物、粘土類元素の化合物および酸化珪素のうち少なくとも一種を第二成分として含んでなる多孔質窒化珪素構造体。

(3) 請求項2記載の多孔質窒化珪素構造体において、第二成分の含量が0.01重量%から40重量%である多孔質窒化珪素構造体。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、高い耐熱性および耐熱衝撃性を有

し、熔融金属に対する耐蝕性が高く、機械加工が容易な構造材料となる多孔質窒化珪素構造体に関する。

「従来の技術」

窒化珪素材料は、高温下における機械強度に優れ、熔融金属に対する耐蝕性が高く、かつ高い耐熱衝撃性を有していることから、高温構造材料および熔融金属用耐火物として広く利用されている。

ところで、このような窒化珪素材料を作製するにあたっては、一般に粒状の窒化珪素粉を焼結して緻密な焼結体とするが、このようにして得られた焼結体では過度の熱応力が加わった際、その熱応力に伴ってクラックが発生し、これに起因して決定的な破壊が起こることがある。

ここで、セラミックスの耐熱衝撃破壊抵抗 $R^*$ は以下の式で表される。

$$R^* = [S(1-\mu)/E\alpha] \times (k/\rho c)$$

(ただし、 $\alpha$  = 熱膨張率、 $E$  = ヤング率、

$\mu$  = ポアソン比、 $\rho$  = 密度、 $c$  = 比熱、

$k$  = 熱伝導率、 $S$  = 強度である。)

この式より、耐熱衝撃性を向上させるには、構造体を粗密化することによってヤング率(E)、密度( $\rho$ )、ポアソン比( $\mu$ )を下げ、これにより熱衝撃破壊抵抗 $R^*$ を上げることが考えられる。

「発明が解決しようとする課題」

しかしながら、粒状の窒化珪素粉よりなる構造体では、粗密化するため焼結体の気孔率を体積50%以上にした場合に機械強度が大幅に低下するといった問題があり、よって気孔率を増加させることにより耐熱衝撃破壊抵抗 $R^*$ を大きくすることが非常に困難である。

この発明は上記事情に鑑みてなされたもので、高い耐熱衝撃性を有し、かつ機械強度の低下を抑えた窒化珪素構造体を提供することにある。

「課題を解決するための手段」

この発明の多孔質窒化珪素構造体では、針状もしくは繊維状の窒化珪素の複数が互いに結合してなり、その気孔率が95体積%以下で30体積%以上であることを上記課題の解決手段とした。

以下、この発明の多孔質窒化珪素構造体をその

化合物、酸化珪素を配合するのは、焼結時にこれらが窒化珪素と反応することによって窒酸化物を形成し、この窒酸化物が針状もしくは繊維状の窒化珪素間の接合をなす接点となるからである。なおここで、第IIa族元素の化合物としては $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ が好適に用いられ、第IIIa族元素の化合物としては $Al_2O_3$ が好適に用いられ、また希土類元素の化合物としては $Y_2O_3$ や $Dy_2O_3$ が好適に用いられ、さらに酸化珪素としては $SiO_2$ が好適に用いられる。また第二成分の配合量としては、その総量を0.01重量%から40重量%とするのが好ましい。すなわち、第二成分の総量が0.01重量%未満では配合した効果がほとんどなく、配合しない場合に比べて窒化珪素間の接合点が増加しないからであり、また40重量%を超えた場合には該第二成分と窒化珪素との反応による窒化珪素の分解能が多くなりすぎ、窒酸化物からなる接合部(接点)が厚くなることによって引き抜き効果およびクラックディフラクションの効果が低くなり、得られる焼結体の

製造方法をもとに詳しく説明する。

まず、 $\beta$ -窒化珪素ウィスカーなどの針状もしくは繊維状の窒化珪素材料を用意し、これ単独で、もしくはこれに周期律表の第IIa族元素の化合物、第IIIa族元素の化合物、希土類元素の化合物および酸化珪素のうち少なくとも一種を第二成分として配合し混合して焼結する。ここで、針状もしくは繊維状の窒化珪素材料としては、線径(繊維径)が $0.05 \sim 10 \mu m$ 程度、長さが $0.01 \sim 10 mm$ 程度が好ましい。この場合に針状もしくは繊維状の窒化珪素材料を用いるのは、粒状の窒化珪素材料を使用した場合に比較して得られる焼結体の機械的強度を高く保ちつつ低密度化することが可能になるからであり、このように焼結体を低密度化すれば、ヤング率が低下して引き抜き効果およびクラックディフラクションの効果が高まり、破壊靱性が大きく向上することによって耐熱衝撃性が向上し、かつ機械加工が可能になるためである。

また、第二成分として周期律表の第IIa族元素の化合物、第IIIa族元素の化合物、希土類元素の

破壊靱性が低下して耐熱衝撃性および機械加工性が低下するとともに、高温強度が低下するからである。

また、焼結して焼結体を得るにあたっては、焼結体の気孔率を95体積%以下30体積%以上に調節し、これにより得られた焼結体を多孔質窒化珪素構造体とする。すなわち、気孔率が95体積%を超えると十分な強度が得られず、実用性に乏しくなるからであり、また30体積%未満では窒化珪素間の結合が強固になり、クラックが窒化珪素内を進展し易くなって引き抜き効果およびクラックディフラクションの効果が低下するからである。ここで、上述したように気孔率が95体積%以下30体積%以上となるよう調節するには、第二成分の添加の有無や添加した場合の配合量などによっても異なるが、窒素雰囲気中にて $1500 \sim 1850^\circ C$ 程度で4時間程度加熱し焼結するのが好ましい。

このようにして得られた多孔質窒化珪素構造体においては、粒状の窒化珪素材料を使用して得ら

れた焼結体に比べ機械的強度が十分高くかつ低密度となり、したがってヤング率が低下して引き抜き効果およびクラックディフラクションの効果が高まり、破壊靱性が大きく向上することによって耐熱衝撃性が向上し、かつ機械加工が可能になる。

#### 「実施例」

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明する。

線径 $0.2\mu\text{m}$ 、長さ $10\mu\text{m}$ 程度の $\beta$ -窒化珪素ウイスキーに、粉状の酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化珪素をそれぞれ第1表に示した割合になるよう添加して均一に混合し、密度(気孔率)の異なる4種類(試料No.1~4)のものに成形した後、常圧下の窒素雰囲気中にて温度 $1750^\circ\text{C}$ で4時間熱処理し、 $100\text{mm}\times 10\text{mm}\times 12\text{mm}$ の寸法の角柱状に加工成形した。

次に、このようにして得た成形体(多孔質窒化珪素構造体)の気孔率、圧縮強度、曲げ強度を調べ、さらに水中落下法により耐熱衝撃試験を行って耐熱衝撃性を調べてその結果を第1表に示した。

試料 No.	窒化珪素 [wt%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	SiO <sub>2</sub> [wt%]	気孔率 %	圧縮強度 [MPa]	曲げ強度 [MPa]	耐熱衝撃性 [°C]
1	85	6	6	3	85	5	5	>1200
2	85	6	6	3	80	30	30	>1200
3	85	6	6	3	70	50	50	>1200
4	85	6	6	3	40	400	150	1000
5	85	6	6	3	20	800	200	600
6	85	6	6	3	15	500	200	500
7	85	6	6	3	10	800	400	400
8	85	6	6	3	5	8000	800	500
9	98	—	—	0	55	100	50	700

なお、第1表中の耐熱衝撃性の欄で示した値(温度)は、耐熱衝撃試験によって破壊した温度を示すものであり、またこの欄において[>1200]は、試料が1200°Cにおいても破壊されなかったことを示すものである。

また、比較のため実施例と同一の $\beta$ -窒化珪素ウイスキーを用い、同様の製造法により焼結体の密度が高く(気孔率を低く)なるようにして3種類の焼結体(試料No.5~7)を作製し、これらを実施例1と同様に試験してその結果を第1表中に併記した。さらに、比較のため窒化珪素の粒子を用いて成形した後、実施例と同様の製造法により2種類の焼結体(試料No.8、9)を作製し、これらも実施例1と同様に試験してその結果を第1表中に併記した。

第1表に示したように、実施例のものは比較例のものに比べて耐熱衝撃性が格段に優れていることが確認された。

#### 「発明の効果」

以上説明したようにこの発明の多孔質窒化珪素構造体は、針状もしくは繊維状の窒化珪素の複散個が互いに結合してなり、その気孔率が95体積%以下で30体積%以上のものであるから、粒状の窒化珪素材料を使用して得られた焼結体に比べ機械的強度が十分高くかつ低密度となり、したがってヤング率が低下して引き抜き効果およびクラックディフラクションの効果が高まり、破壊靱性が大きく向上することによって耐熱衝撃性が向上し、かつ機械加工が可能になる。

出願人 住友セメント株式会社